

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-249633

(43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl.

G01N 1/36

G01N 1/28

G01N 30/06

G01N 30/88

G01N 31/00

(21)Application number : 11-050990

(71)Applicant : ISUZU MOTORS LTD

(22)Date of filing : 26.02.1999

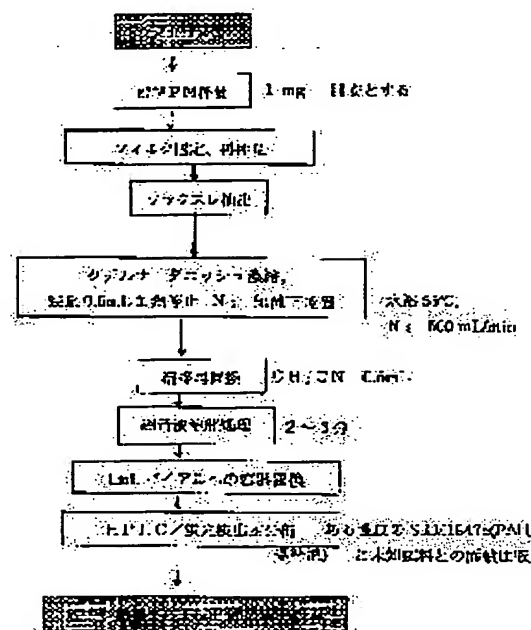
(72)Inventor : SHIBATA KEIKO

(54) ANALYSIS PRETREATMENT METHOD FOR POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN DIESEL ENGINE PARTICLES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an analysis pretreatment method for polycyclic aromatic hydrocarbons, in which the recovery of the polycyclic aromatic hydrocarbons as a trace component in diesel engine particles can be enhanced sharply.

SOLUTION: Dihydromethane is used as a solvent which is used in an extraction process in which an organic soluble component is extracted by a solvent from diesel engine particles. An extracted liquid is concentrated while the water bath temperature of the extracted liquid does not exceed 55° C in a concentration process. When a concentrate which is obtained in the concentration process is dissolved in an acetonitrile solvent, it is dissolved while it is being given by an ultrasonic vibration. As a result, the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons as an ultratrace amount in diesel engine particles can be enhanced sharply.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-249633
(P2000-249633A)

(43) 公開日 平成12年9月14日 (2000.9.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)		
G 0 1 N	1/36	G 0 1 N	1/28	Z	2 G 0 4 2
	1/28		30/06	Z	
	30/06		30/88	M	
	30/88		31/00	V	
	31/00			Y	
審査請求 未請求 請求項の数 4				O L (全 6 頁)	
				最終頁に続く	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-50990

(22) 出願日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(71) 出願人 000000170

いすゞ自動車株式会社

東京都品川区南大井6丁目26番1号

(72) 発明者 柴田 慶子

神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社い

すゞ中央研究所内

(74) 代理人 100068021

弁理士 絹谷 信雄

Fターム (参考) 2G042 AA01 BA01 BA04 BB08 BB13

BC00 BD01 BD12 BD15 CA01

CB01 DA08 EA01 EA03 EA06

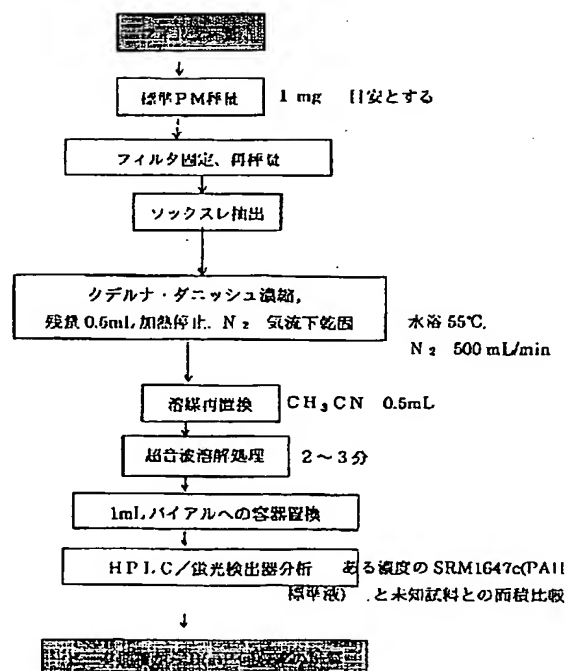
FA11 GA01 HA02 HA05

(54) 【発明の名称】 ディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法

(57) 【要約】

【課題】 ディーゼル粒子中の微量成分である多環芳香族炭化水素の回収率を大幅に向上させることができる新規な多環芳香族炭化水素の分析前処理方法の提供。

【解決手段】 ディーゼル粒子中から有機可溶性成分を溶媒で抽出する抽出工程において使用する溶媒としてジクロロメタンを用いると共に、上記濃縮工程で抽出液の湯浴温度を55℃を越えないようにしながら濃縮し、この濃縮工程で得られた濃縮物をアセトニトリル溶媒に溶解させるに際して超音波振動を与えながら溶解させる。これによって、ディーゼル粒子中の極微量成分である多環芳香族炭化水素の回収率を大幅に向上させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ディーゼル粒子中から有機可溶性成分を溶媒で抽出する抽出工程と、この抽出工程で得られた抽出液を湯浴して濃縮させる濃縮工程と、この濃縮工程で得られた濃縮物をアセトニトリル溶媒に溶解させる溶解工程とからなるディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法において、上記抽出工程で使用する溶媒としてジクロロメタンを用いると共に、上記濃縮工程で抽出液の湯浴温度を 55℃を越えないようにして濃縮することを特徴とするディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法。

【請求項 2】 ディーゼル粒子中から有機可溶性成分を溶媒で抽出する抽出工程と、この抽出工程で得られた抽出液を湯浴して濃縮させる濃縮工程と、この濃縮工程で得られた濃縮物をアセトニトリル溶媒に溶解させる溶解工程とからなるディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法において、上記溶解工程で濃縮物をアセトニトリル溶媒に溶解させるに際して超音波振動を与えながら溶解させるようにしたことを特徴とするディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法。

【請求項 3】 ディーゼル粒子中から有機可溶性成分を溶媒で抽出する抽出工程と、この抽出工程で得られた抽出液を湯浴して濃縮させる濃縮工程と、この濃縮工程で得られた濃縮物をアセトニトリル溶媒に溶解させる溶解工程とからなるディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法において、上記抽出工程で使用する溶媒としてジクロロメタンを用いると共に上記濃縮工程での抽出液の湯浴温度を 55℃を越えないようにして濃縮し、かつ上記溶解工程で濃縮物をアセトニトリル溶媒に溶解させるに際して超音波振動を与えながら溶解させるようにしたことを特徴とするディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法。

【請求項 4】 上記抽出工程としてソックスレ抽出法又は超音波抽出法を用いると共に、上記濃縮工程としてクデルナ・ダニッシュ濃縮法又はロータリーエバポレータ濃縮法のいずれかを用いたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼルエンジンから排出されるディーゼル粒子中に含まれている多環芳香族炭化水素を分析する際に必要となる分析前処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、燃料や潤滑油の未燃成分であるディーゼル粒子は、有機溶媒に溶解する有機可溶性成分と、有機溶媒には溶解しない不溶性成分（硫酸塩、硝酸塩、元素状炭素、金属等）が複雑に混合した集合体であり、その組成については、使用する燃料や潤滑油及びエ

ンジンの種類や燃焼条件等といった様々な影響を強く受けることが知られている。

【0003】 また、このディーゼル粒子に含まれる有機可溶性成分中には、非常に微量であるが変異原性や発ガン性を有する多環芳香族炭化水素が 10 数種類含まれていることが知られており、環境問題改善のためには、NO_x 等の周知な有害物質に加えてこの多環芳香族炭化水素の含有量や成分を正確に把握することが極めて重要な課題となってきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、この多環芳香族炭化水素の成分分析は、高速液体クロマトグラフィ等の多成分分析装置を使用して行うこととなるが、その分析の前提としてディーゼル粒子中からこの多環芳香族炭化水素を効率的に分離・抽出した後、分析感度向上のための濃縮、溶解等といった一連の前処理工程が必要となってくる。例えば、文献等で従来から採用されている分析前処理方法としては、ソックスレ抽出→グデルナ・ダニッシュ濃縮→溶媒置換という工程が知られている。

【0005】 しかしながら、このような従来の分析前処理工程においては、試料を容器から容器への移し替える際の残留や溶媒に対する不完全溶解等の要因によって回収されるべく多環芳香族炭化水素が少しずつ減少してしまい、その結果、元来ディーゼル粒子中に含まれている多環芳香族炭化水素を 100% 回収することが不可能であり、多環芳香族炭化水素の含有量や成分を正確に把握することが困難であった。

【0006】 そのため、予め、あるいはこの分析前処理工程と並行させて、現在市販されているディーゼル粒子標準物質（NIST 製 SRM-1650）を用いて分析前処理工程を含んだ全体工程での標準物質の平均回収率を求めた後、回収率 100% として補正係数の算出を行っているが、このように市販されている標準物質を用いた実験においても回収率が 50% 以下と低い上に、実験毎にこの数値が変わってしまい、実験再現性が低いといった問題がある。

【0007】 そこで、本発明はこのような課題を有効に解決するために案出されたものであり、その主な目的は、分析前処理工程における多環芳香族炭化水素の回収率を大幅に向上させることができる新規なディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 前述した従来のディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法において、多環芳香族炭化水素の回収率を低下させる大きな要因として本発明者らが鋭意その原因を追究した結果、濃縮工程において多環芳香族炭化水素の一部が溶媒と共に揮発してしまうこと、及び溶解工程において乾固した濃縮物が溶媒に完全に溶解しないことに大きな原因がある

ことが判明した。

【0009】そこで、本発明はこの課題を解決するために案出されたものであり、その第一の発明は、ディーゼル粒子中から有機可溶性成分を溶媒で抽出する抽出工程と、この抽出工程で得られた抽出液を湯浴して濃縮させる濃縮工程と、この濃縮工程で得られた濃縮物をアセトニトリル溶媒に溶解させる溶解工程とからなるディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法において、上記抽出工程で使用する溶媒としてジクロロメタンを用いると共に、上記濃縮工程で抽出液の湯浴温度を55℃を越えないようにして濃縮するようにしたものである。これによって、濃縮工程における多環芳香族炭化水素の揮発損失が抑制され、濃縮工程でのその回収率を向上することができる。

【0010】また、第二の発明は、上記溶解工程で濃縮物をアセトニトリル溶媒に溶解させるに際して超音波振動を与えながら溶解させるようにしたものであり、これによって、アセトニトリル溶媒への濃縮物の溶解性が向上し、溶解段階でのその回収率を向上することができる。

【0011】さらに、第三の発明は、上記第一の発明と第二の発明を組み合わせたものであり、上記抽出工程で使用する溶媒としてジクロロメタンを用いると共に上記濃縮工程での抽出液の湯浴温度を55℃を越えないようにして濃縮し、かつ上記溶解工程で濃縮物をアセトニトリル溶媒に溶解させるに際して超音波振動を与えながら溶解させるようにしたものである。これによって、さらに多環芳香族炭化水素の回収率を向上することができる。

【0012】また、第四の発明は、上記抽出工程として、ソックスレ抽出法又は超音波抽出法を用いると共に、上記濃縮工程としてクデルナ・ダニッシュ法又はロータリーエバポレータ法のいずれかを用いた物であり、これらの方法を使用することにより、上記発明方法をより具体的かつ確実に実施することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、本発明を実施する好適一形態を添付図面を参照しながら説明する。

【0014】本発明に係るディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の分析前処理方法は、①ディーゼル粒子中から有機可溶性成分を溶媒で抽出する抽出工程と、②この抽出工程で得られた抽出液を湯浴して濃縮させる濃縮工程と、③この濃縮工程で得られた濃縮物をアセトニトリル溶媒に溶解させる溶解工程といった3つの工程からなっており、特に、②濃縮工程と③溶解工程に改良を施すことで多環芳香族炭化水素の回収率の向上を図るようにしたものである。

【0015】①抽出工程

まず、予めディーゼル排ガス中のディーゼル粒子を捕集したフィルクを、適量のジクロロメタン（沸点：40

℃)を溶媒とするソックスレ抽出器に入れ、このジクロロメタンをソックスレ抽出器内で数時間（8時間以上）蒸留循環させてディーゼル粒子中の有機可溶性成分を溶媒中に十分に抽出・分離する。尚、この抽出工程においては、このようなソックスレ抽出法の他に、超音波によって有機可溶性成分を分離して採取するいわゆる超音波抽出法を用いても良い。そして、この超音波抽出法を用いた場合、ソックスレ抽出法に比べて抽出液が回収し難い、作業時に異物が入りやすい等の欠点があるが、抽出時間が短く操作が簡単であるといった長所を有する。また、使用する溶媒としては、ジクロロメタンの他にベンゼン・エタノール、酢酸エチル、トルエン等を用いることができる。

【0016】②濃縮工程

次に、この抽出液を図2に示すようなクデルナ・ダニッシュ濃縮器（JIS-K-0093）に移し替え、適量の窒素を吹き込みながら、湯浴して数m1程度になるまでゆっくりと濃縮して乾固する。この時、湯浴温度は常に55℃を越えないように温度センサによって制御しながら行うことが重量である。すなわち、この湯浴温度を従来のように60℃にして濃縮を行うと、多環芳香族炭化水素が溶媒と共に揮発喪失してしまう上に、次工程の溶解工程で乾固後の有機可溶性成分がアセトニトリルに溶解し難くなり、その回収率が減少してしまうからである。これによって、多環芳香族炭化水素が溶媒と共に揮発喪失してしまうことがなくなり、濃縮工程における回収率の低下を防止することができる。尚、この濃縮工程においては、このようなクデルナ・ダニッシュ濃縮法の他に、抽出液を減圧下で容器を回転させながら溶媒の沸点付近の温度で湯浴し溶媒を蒸発させて濃縮する、いわゆるロータリーエバポレータ法を採用しても良い。そして、このロータリーエバポレータ法を採用した場合、作業時に異物が混入しやすい、濃縮成分の取り扱いが多少困難となる等といった欠点があるが、濃縮時間が短い、大量濃縮が可能となるといった長所を有する。また、この湯浴温度は、抽出溶媒としてジクロロメタンを用いた場合にのみ適用する。その理由は、ジクロロメタン以外の溶媒は、その沸点がそれぞれ異なり、各溶媒によって蒸発に適した温度が変わるためである。

【0017】③溶解工程

次に、この濃縮工程で得られた乾固後の濃縮物（有機可溶性成分）を一定量の高速液体クロマトグラフィ用のアセトニトリル溶媒で溶解した後、図1に示すようにクデルナ・ダニッシュ濃縮器の遠沈管の真ん中より下の部分を超音波を発生する水浴容器に浸漬させながら、2～3分間程度、超音波（2万Hz以上）振動を与える。これによって単にアセトニトリル溶媒を混ぜ合わせただけでは溶解しきれなかった乾固後の濃縮物が超音波振動により細かく振動されるため、短時間で略完全にアセトニトリル溶媒に溶解することになる。

【0018】すなわち、このような本発明方法によれば、上述したように、濃縮工程において、多環芳香族炭化水素が溶媒と共に揮発喪失してしまうことがなくなり、しかも、溶解工程において超音波により、アセトニトリル溶媒中に完全に溶解して不完全溶解がなくなるため、濃縮工程及び溶解工程における多環芳香族炭化水素の回収率を大きく向上させることができる。

【0019】この結果、高速液体クロマトグラフィー等の多成分分析装置における成分分析精度が大幅に向上し、ディーゼル粒子中の多環芳香族炭化水素の成分及び含有量を正確に把握することができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明方法の具体的実施例を説明する。

【0021】（実施例）先ず、図1に示すように、ディーゼル排ガス中のディーゼル粒子をφ70mmのテフロンコーティングフィルタ上に捕集した後、これを温度25℃、湿度50％RHの恒温室に少なくとも2時間以上入れてからそのディーゼル粒子の重量を秤量し、1mgのディーゼル粒子を収集した。次に、このフィルタを適当な大きさに丸めてニッケルワイヤでほどけないように縛り、これをソックスレ抽出器内に入れた後、ジクロロメタン30mlを溶媒として用いて8時間蒸留循環させてディーゼル粒子中の有機可溶性成分を溶媒中に抽出・*

*分離した。次に、この抽出液を図2に示すようなクデルナ・グニッシュ濃縮器1に入れ、窒素ガス500ml/min気流下で濃縮速度を抑え、湯浴槽2内の湯浴温度が常に55℃を越えないようにその湯温を温度センサー3で分析し温度コントローラ4でマントルヒータ5を制御しながら、この抽出液が約0.5ml程度になるまで加熱を継続し、その後加熱を停止して乾固するまで窒素ガスのみで約1.5時間程度ゆっくり濃縮させた。その後、この濃縮物を別の容器に移し替え、約0.5mlの高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用のアセトニトリル溶媒（CH₃CN）を加えた後、アルミホイルを蓋代わりに用いて超音波を発生する水浴容器に浸漬させながら2～3分程度超音波による振動を与えて濃縮物を完全に溶解した。

【0022】そして、このようにして得られた試料を1mlバイアルへの容器に入れ替えてからHPLC/蛍光検出器によって成分分析し、多環芳香族炭化水素のうちベンズ（a）ピレンの（B（a）P）の濃度（ng/mg PM）及び回収率を、そのピーク面積からある濃度の標準物質との面積比較によって計算し、その結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

試験No.	B(a)P濃度 (ng/mgPM)	回収率 (%)	平均回収率 (%)	標準偏差 (%)
1	0.792	56.6	57.9	2.73
2	0.855	61.0		
3	0.785	56.1		

N=3の試験における平均回収率は、57.9±5.46（%、誤差2σ）であった。

【0024】（比較例）上記実施例と同様にディーゼル排ガス中から捕集されたディーゼル粒子を用いて従来法により、すなわち、濃縮工程における湯浴温度を60℃、溶解工程における超音波溶解処理を行わない他は、実施例と同様な方法によってベンズ（a）ピレンの（B※

※（a）P）の回収量（ng/g PM）及び回収率（%）を計算し、その結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

試験 No.	B(a)P 回収量 (ng/g PM)	回収率(%)
1	697	49.8
2	644	46.0
3	747	53.4
4	616	44.0
5	662	47.3
6	471	33.7
7	491	35.1
8	555	39.7
9	682	48.7
平均(2)	618±188	44.2±13.5

注1）保持時間を除いて有効数字は3桁とする

注2）誤差は2σとする

【0026】この結果、表2に示すように従来法による B（a）Pの平均回収量は618 ng/mg PMであ

り、平均回収率は44.2%といずれも低い数値であった。しかも、各試料間における標準偏差は最大で18.3% (試験No3とNo5) もあり、試験間によるばらつきが大きいものであった。

【0027】これに対し、本発明方法の場合は、表1に示すように(B(a)P)の回収率がいずれも50%を大きく越え、その平均回収率は比較例を10%以上上回る優れた結果が得られた。しかも、標準偏差もわずか2.73%であり、試験間におけるばらつきも極めて小さいものであった。

【0028】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、ディーゼル粒子中の極微量成分である多環芳香族炭化水素の回収率を大幅に向上させることができるため、高速液体クロマトグラフィ等の多成分分析装置における成分分析精度

を大幅に向上することができる。

【0029】また、前処理工程毎のばらつきも極めて小さいため、信頼性の高い分析を行うことができる等といった優れた効果を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

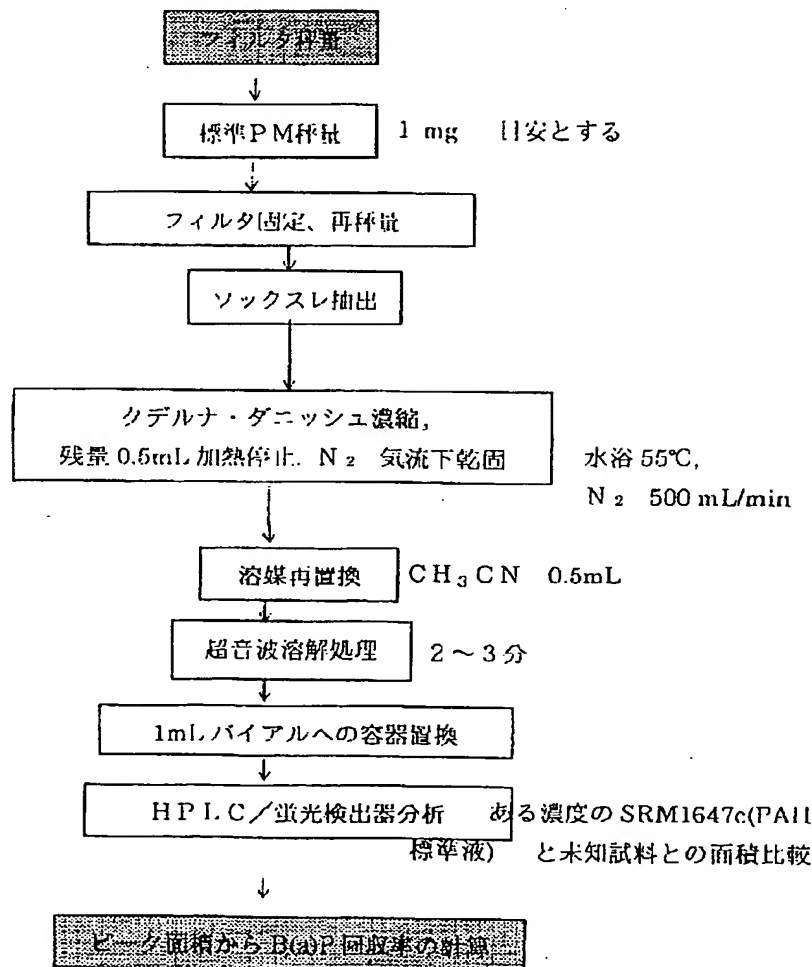
【図1】本発明方法の実施の一形態を示す工程図である。

【図2】本発明方法で使用するクデルナ・ダニッシュ濃縮器の構成及びその作用を示す全体図である。

10 【符号の説明】

- 1 クデルナ・ダニッシュ濃縮器
- 2 湯浴槽
- 3 温度センサー
- 4 温度コントローラ
- 5 マントルヒータ

【図1】



(51) Int. Cl. ⁷
G 0 1 N 31/00

F I
G O I N 1/28

テーマコード (参考)

X